

SIZING OF CARBON FIBER

Patent number: JP56073174
Publication date: 1981-06-17
Inventor: TADA TAKASHI; ASAI HAJIME; YOSHIOKA TADANORI; OOSUGA
NAOTO
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO
Classification:
- **international:** C08J5/06; D06M15/38
- **european:**
Application number: JP19790149705 19791119
Priority number(s): JP19790149705 19791119

Report a data error here

Abstract not available for JP56073174

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—73174

① Int. Cl.³
D 06 M 15/38
// C 08 J 5/06

識別記号

庁内整理番号
7107—4L
7415—4F

④ 公開 昭和56年(1981)6月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 炭素繊維のサイジング方法

② 特 願 昭54—149705

② 出 願 昭54(1979)11月19日

② 発 明 者 多田尚
大竹市黒川3—2—3—103

② 発 明 者 浅井肇
大竹市黒川3—2—6

② 発 明 者 吉岡直範
広島県佐伯郡大野町136の79

② 発 明 者 大須賀直人
大竹市黒川3—2—2—304

① 出 願 人 三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

④ 代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

炭素繊維のサイジング方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ビニルエステル樹脂を炭素繊維に対して
0.05～5重量%の量付着せしめることを特
徴とする炭素繊維のサイジング方法。
- (2) ビニルエステル樹脂として分子中に少なく
とも遊離の水酸基を1個以上有するものを用
いることを特徴とする特許請求の範囲第1項
記載の炭素繊維のサイジング方法。
- (3) ビニルエステル樹脂としてエポキシ基と酸
基とをモル比で1:0.5～1.1なる割合とな
るようにエポキシ化合物と不飽和—塩基酸と
を反応せしめたものを用いることを特徴とす
る特許請求の範囲第1項又は第2項記載の炭
素繊維のサイジング方法。
- (4) ビニルエステル樹脂としてエポキシ化合物
と不飽和—塩基酸との反応後の組成物が下記

(1)

定数Kが2以上であるものを用いることを特
徴とする特許請求の範囲第3項記載の炭素繊
維のサイジング方法。

$$K = \frac{WPER}{WPEO} \cdot \frac{W_1}{W_1 + W_2}$$

WPEO : 原料エポキシ化合物のエポ
キシ当量 (g/eq)

WPER : 反応後組成物のエポキシ当
量 (g/eq)

W₁ : 原料エポキシ化合物の重量
(g)

W₂ : 反応に用いたエポキシ化合
物以外の成分重量 (g)

3. 発明の詳細な説明

本発明は炭素繊維のサイジング方法に関する。

炭素繊維は、その比強度、比弾性率が高いこ
とから、近年注目され、スポーツ用品他航空機
部品として使用されつつある。一般にその使用

(2)

方法は熱硬化性樹脂をマトリックスとして熱硬化して成形品を得るものであるが、炭素繊維の機械的性能を充分生かそうとするとマトリックス樹脂と炭素繊維との接着力がある程度以上あることが必要である。接着力の評価方法としては層間せん断強度が測定される。通常炭素繊維用のマトリックスとしてはエポキシ樹脂が用いられ、層間せん断強度 7 kg/mm^2 以上を容易に達成することが出来る。しかるにラジカル重合系のマトリックス樹脂を用いた場合、接着力が乏しく、特公昭 52-29345 号公報、特公昭 52-5064 号公報に示される発明の如く、その層間せん断強度は $6 \sim 7 \text{ kg/mm}^2$ 程度に止まり、実用に耐えなかつたのが実情であつた。本発明者らはラジカル重合系マトリックス樹脂が速硬化性を有することに注目し、このマトリックス樹脂と炭素繊維との接着性を向上する方法を鋭意検討した結果、本発明に到達した。本発明になる炭素繊維サイジング方法によれば、従来ラジカル重合系マトリックス樹脂を用いた場

(3)

が

$$K = \frac{WPER}{WPEO} \cdot \frac{W_1}{W_1 + W_2}$$

WPEO : 原料エポキシ化合物のエポキシ当量 (g/eq)

WPER : 反応後組成物のエポキシ当量 (g/eq)

W₁ : 原料エポキシ化合物の重量 (g)

W₂ : 反応に用いたエポキシ化合物以外の成分重量 (g)

50重量%を超えない範囲で、無水マレイン酸、フマル酸の如き α , β 不飽和ジカルボン酸と飽和ジカルボン酸及びグリコール類のポリエステル化縮合生成樹脂である不飽和アルキド樹脂の 1 種もしくは 2 種以上の混合物やジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等の β ポリマーの 1 種もしくは 2 種以上の混合物等を混合して用いることも差支えない。

(5)

特開昭 56-73174 (2)

合極めて困難であつた層間せん断強度 8 kg/mm^2 を容易に超えた複合材を得ることが出来る。

本発明に使用するビニルエステル樹脂組成物としては、分子中に遊離の水酸基を 1 個以上有する不飽和エステル樹脂であれば、いずれのものをも用いることができ、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの 3 個以上の水酸基を有するポリオールと不飽和一塩基酸との反応生成物、多価カルボン酸とグリシジルメタクリレート、又はグリシジルアクリレートとの反応生成物、或いはエポキシ基を分子内に少なくとも 1 個以上有するエポキシ化合物と不飽和一塩基酸とをあるいは不飽和一塩基酸の一部あるいは大部分を飽和一塩基酸、飽和多塩基酸、無水飽和多塩基酸、不飽和多塩基酸、無水不飽和多塩基酸の中から選ばれた 1 種又は 2 種以上で置換したものとを反応触媒、重合防止剤の存在下で加熱反応せしめ、とくに下式の定数 K を 2 以上とした反応物の 1 種もしくは 2 種以上の混合物をさす

(4)

本反応に用いるエポキシ化合物としては、既に公知のエポキシ樹脂全般を意味するものであり、例えばジフェニロールプロパン、ジフェニロールエタン、ジフェニロールメタンの如きジフェニロールアルカン類のポリグリシジルエーテル類、ノボラックあるいはレゾールの如き多価フェノール類のポリグリシジルエーテル類、p-アミノフェノール、n-アミノフェノール、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等多価アミン類のポリグリシジルエーテル類、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどの脂環式化合物のエポキシ化により生成されるエポキシ樹脂、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサカルボン酸類のメチルエステル、エチレングリコール、グリセリンの如き脂肪族ポリエポキシ化合物のポリ(エポキシアルキル)エーテル類、芳香族、脂肪族カルボン酸のグリシジルエステル類などを言う。これらは単一でも 2 種以上混合して用いてもよい。

不飽和一塩基酸としては、メタクリル酸、ア

(6)

クリル酸、クロトン酸等を不飽和多塩基酸あるいはその酸無水物としては、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を挙げることが出来る。

飽和一塩基酸、多塩基酸、無水飽和多塩基酸としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、ヘット酸、p-ターシャリブチル安息香酸等をあげることが出来る。

これら反応の触媒としては、通常のエステル化触媒が使用可能であるが、より好ましくはハロゲン化リチウム、スルホン酸類、金属水酸化物類、金属ハロゲン化物類、ホスホン酸類、有機酸類等の1種もしくは2種以上をエステル化反応物に対して0.001〜1.5 phrの範囲で使用する。

重合防止剤としては、1価または多価フェノール類などのキノン類、例えばハイドロキノン、ノトキシハイドロキノン、パラベンゾキノン等の1種もしくは2種以上をエステル化反応物に対して0.001〜0.25 phrの範囲で使用する。

(7)

い温度で処理可能なサイジング剤のエポキシ当量の変動は軽微であり、又極めて短時間に処理出来る特徴がある。

本発明で用いられるビニルエステル樹脂組成物は重合防止剤を含有している為、上述したサイジング剤の剛さの経時安定性の秀れていることも特徴である。

本発明になるサイジング剤の適正塗布量は0.05〜5重量%であり、より好ましくは0.2〜4重量%である。

0.05重量%未満では糸の毛羽立ちが激しく実質的に有効でなく、5重量%を超えるとこれから得られるコンポジットのマトリックス樹脂と炭素繊維との接着強度が低くなり適切でない。

本発明に使用する炭素繊維はポリアクリロニトリル、セルロース、ピッチ等の繊維を800〜2800℃近くで焼成したいわゆる高強力糸、高弾性糸いずれでもよいが、特に表面を酸化処理したものが望ましい。

本発明の処理を施した炭素繊維は、特に不飽

(8)

特開昭56-73174(3)

エポキシ化合物のエポキシ基と不飽和塩基酸の塩基との反応のモル比は1:0.5〜1.1で用いることが好ましい。これらの反応は通常無溶剤で100℃〜200℃で実施するが反応後エポキシ基、不飽和基と非反応性溶剤で希釈し反応停止冷却することもある。

エポキシ化合物のエポキシ基と不飽和塩基酸の塩基との反応モル比が1:0.5未満の場合ビニルエステル樹脂が軟質となり、1:1.1を超えるとビニルエステル樹脂がもろくなり、いずれの場合も複合材の層間せん断強度を低下する為好ましくない。

ビニルエステル樹脂組成物を炭素繊維表面に塗布するには組成物が溶解し、不飽和基と反応しない溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、塩化メチレン、クロロホルム等に固形分0.05〜5重量%に溶解し、この溶液中に炭素繊維を通過含浸せしめた後、150℃以下、より好ましくは100℃以下で溶剤を留去せしめればよい。この過程は溶剤留去のみであり、低

(9)

和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、シアリールフタレート樹脂等ラジカル重合系樹脂の強化材として硬化使用する場合に繊維と樹脂とのすぐれた接着性を示し、良好な複合材を得ることが出来る。

製造例1

3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシンメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート(エポキシ当量156)78部に対しアクリル酸3.24部、ハイドロキノン0.05部、リチウムクロリド0.2部を加え、100℃で加熱反応せしめ、定数Kを6.7としたビニルエステル樹脂組成物(1)を得た。

製造例2

1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン(エポキシ当量76)38部にアクリル酸3.6部、ハイドロキノン0.05部、リチウムクロリド0.1部を加え、100℃で加熱反応せしめ、定数Kを1.0としたビニルエステル樹脂組成物(2)を得た。

(10)

製造例3

エビコート828(シエル化学登録商標、エポキシ当量190)9.5部にメタクリル酸3.9部、リチウムクロリド0.7部、ヒドロキノン0.05部を加え、100℃で加熱反応せしめ、定数Kを5としたビニルエステル樹脂組成物(3)を得た。

製造例4

製造例1においてヒドロキノンを全く加えない他は同様にしてビニルエステル樹脂組成物(4)を得た。

製造例5

製造例2においてヒドロキノンを全く加えない他は同様にしてビニルエステル樹脂組成物(5)を得た。

製造例6

製造例3においてヒドロキノンを全く加えない他は同様にしてビニルエステル樹脂組成物(6)を得た。

(11)

なる様マツチドメタルダイで成型した。硬化条件は圧力7 kg/cm²、150℃、30分とした。得られたコンポジットの層間剪断強度(ILSS)をASTM-D-2344に従って測定したところ9.2 kg/cm²であつた。なお上記処理を行わない繊維を用いた場合6.5 kg/cm²であつた。

実施例2

製造例2で得たビニルエステル樹脂組成物(2)を用い実施例1と同様にしてコンポジットを作つた。得られたコンポジットのILSSは9.5 kg/cm²であつた。

実施例3

製造例3で得たビニルエステル樹脂組成物(3)を用い実施例1と同様にしてコンポジットを作つた。得られたコンポジットのILSSは9.1 kg/cm²であつた。

実施例4

実施例1で得たサイズ処理炭素繊維を用いて無水マレイン酸7.5モル、プロピレングリコール10.8モルの組成で140~230℃で3.5

(13)

実施例1

製造例1で得たビニルエステル樹脂組成物(1)をアセトンに固形分0.7重量%で溶解し、これを炭素繊維パイロフィルA8(三菱レイヨン登録商標)に均一に含浸した後、90℃の熱風炉を1分通過せしめて溶剤留去せしめ0.6重量%サイズ処理炭素繊維を得た。ジアリルフタレートβポリマー(軟化点80℃、ヨウ素価60)7.5部に対しジアリルフタレートモノマー2.5部、ターシャリブチルパーベンゾエート3部、メチルエチルケトン10.3部を加えてラツカーを作り、上で得た炭素繊維に含浸しつつシリコンコートした離型紙を巻きつけたドラム上に巻きとつた。樹脂含有率は含浸後の炭素繊維を2本のガラス棒ではさみ、その間げきを制御することにより40重量%に調節した。ドラムより離型紙上に巻きとられた炭素繊維を切り開いてとり出し、熱風乾燥器中で90℃、10分乾燥しブリブレグを作製した。得られたブリブレグは一方方向に積層し繊維容積含有率が60%と

(12)

時間エステル化し、次いでイソフタル酸2.5モルとヒドロキノン0.02 phrを加えて140~230℃で3時間エステル化して得た酸価23.5、軟化点78~80℃の不飽和アルキド樹脂にジアリルフタレートモノマー2.5 phr、ターシャリブチルパーベンゾエート3 phr、メチルエチルケトン12.8 phrを加えてラツカーを調整した。これを用いて実施例1で得たサイズ処理炭素繊維に含浸し、実施例1と同様にブリブレグを作りコンポジットを作つた。得られたコンポジットのILSSは9.2 kg/cm²であつた。

実施例5

実施例1で得た炭素繊維に製造例3で得たビニルエステル樹脂組成物(3)をステレン20 phrで希釈し、これにターシャリブチルパーベンゾエート2 phr加えたものを含浸せしめ、繊維方向を指えて金型に入れ、洩れのない様にして120℃で5分硬化せしめ、炭素繊維容積含有率50%のコンポジットを作つた。得られたコンポジットのILSSは9.0 kg/cm²であつた。

(14)

実施例 6

実施例 1, 2, 3 において, 製造例 4, 5, 6 で得た樹脂組成物 (4), (5), (6) を用いる他は同様にサイズ処理炭素繊維を得た。これらの 30℃ 放置に伴うサイズ剤のゲル化挙動を炭素繊維をアセトンに浸漬した場合の濁りの有無で判定した。結果を表 1 に示す。本結果よりサイズ剤の調整方法の差は明らかである。

表 1

サイズした 炭素繊維種	放 置 日 数 (日)			
	0	7	14	21
実施例 1	○	○	○	○
2	○	○	○	○
3	○	○	×	×
4	○	×	×	×
5	○	×	×	×
6	○	×	×	×

○：濁りなし

×：濁りあり

(15)

61 1.21 37

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第149705号(特開昭56-73174号, 昭和56年6月17日発行 公開特許公報 56-732号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3(5)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
D06M 15/273 C08J 5/06		6768-4L 6617-4F

手続補正書

昭和60年9月11日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示
特願昭54-149705号
2. 発明の名称
炭素繊維のサイジング方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
東京都中央区京橋二丁目3番19号
(603)三菱レイヨン株式会社
取締役社長 河崎晃夫
4. 代理人
東京都中央区京橋二丁目3番19号
三菱レイヨン株式会社 内
(G949) 弁護士 吉澤敏夫
5. 補正命令の日付
自発
6. 補正の対象
明細書「発明の詳細な説明」欄 60.9.11
第2次
7. 補正の内容
6頁8行 「a」→「a」
7頁1行 「等を」の次に「。」挿入
以上